

verfeinert. Die beobachteten Lagen der relevanten Ligandenatome zu den Lithiumzentren lassen sich so deuten, daß jedem Li-Atom eine angenähert tetragonal-pyramidal Koordinationsgeometrie zuzuschreiben ist, wobei jedes Li-Atom jeweils mit drei As- und zwei H-Atomen von verschiedenen Methylgruppen stärkere Wechselwirkungen eingeht. Deutlich kürzere Li-H-Abstände werden bei solvensfreien Organolithiumverbindungen (z.B. 2.04(2) Å in (*n*BuLi)₆^[7a]) beobachtet, während im solvensfreien, hexameren Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid^[7b] ähnliche Werte wie in **1** gefunden wurden.

Die relativ hohe Stabilität des „innerkomplexierten“ Ge₂As₆Li₆-Aggregats wird auch anhand des Löslichkeitsverhaltens von **1** in Abhängigkeit von der Donorfähigkeit des Solvens deutlich. So ist **1** in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie in Diethylether nahezu unlöslich, während es sich in gut koordinierenden Lösungsmittelgemischen wie THF/TMEDA (Tetramethylethylenediamin) und THF/PMDTA (Pentamethyldiethylenetriamin) leicht löst. Dabei erfolgt vermutlich ein vollständiger Abbau des Aggregats in zwei isolierte Tris(triisopropylsilylarsanid)*tert*-butylgerman-Anionen und sechs solvenskoordinierte Lithium-Kationen (Chelatkomplexierung der Lithiumatome). Die Molekülstrukturen der so erhaltenen Komplexe sind bisher noch nicht genau bekannt. Weitere Untersuchungen sollen die Strukturen dieser Komplexe sowie die Reaktivität von **1** ermitteln und feststellen, ob auch das Phosphor-Analogen synthetisiert werden kann.

Experimentelles

Eine Lösung von 878 mg (4.69 mmol) *t*BuGeF₃ in 20 mL Et₂O wird bei -80 °C mit 14.08 mmol LiHAs-SiPr₃ [gelöst in Et₂O, hergestellt aus 3.296 g (14.08 mmol) H₂As-SiPr₃ und 901 mg (14.08 mmol) *t*BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) bei -80 °C in 10 mL Et₂O] versetzt. Die Lösung wird anschließend innerhalb zwei Stunden auf ca. -20 °C erwärmt, danach wieder auf -80 °C abgekühlt und eine Lösung von 901 mg *t*BuLi (14.08 mmol) in Pentan zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum (10⁻² Torr) verbleibt ein oranges, zähes Öl, das in 10 mL Hexan aufgenommen wird. Nach ca. 2 Wochen kristallisiert **1** vollständig aus. Ausbeute: 96 mg (0.59 mmol, 24%), gelb-orange Kristalle; korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 4. Juni 1993 [Z 6123]

[1] Übersicht: D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth in The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, Kap. 5,6, S. 151–211.

[2] J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3131, zit. Lit.

[3] M. Drieß, H. Pritzkow, unveröffentlicht.

[4] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe *P*1, *a* = 1378.9(6), *b* = 1406.0(6), *c* = 1418.2(7) pm, α = 91.00(4), β = 113.52(3), γ = 118.65(3) $^\circ$, V = 2136.64 10⁻⁶ pm³, *Z* = 1; 5010 beobachtete Reflexe (Siemens (Nicolet Syntex)R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Mo_K-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan, $I > 2\sigma(I)$, *T* = 190 K); Strukturlösung mit Direkten Methoden, sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Li-H-C-Wasserstoffatome an C9, C13, C16, C22, C27 und C30 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert; 460 verfeinerte Parameter, eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. *R*1 = 0.042, *Rw* = 0.038. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7634 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 197.

[6] a) G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 28; b) M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 316.

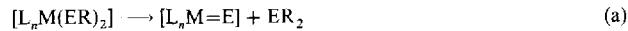
[7] a) I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **1966**, 51, 225; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; b) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 775.

Synthese monomerer terminaler Chalkogenide durch templatinduzierte Disilylchalkogenid-Eliminierung; die Struktur von [ETa{Me₃SiNCH₂CH₂}₃N}] (E = Se, Te)**

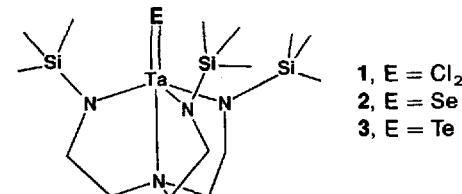
Von Victor Christou und John Arnold*

Verbindungen der leichten Elemente der 6. Hauptgruppe, Sauerstoff und Schwefel, mit terminalen M=E-Bindungen sind weit verbreitet und für ihre interessante und ungewöhnliche Reaktivität bekannt^[1, 2]. Ihre schwereren Analoga, terminale Selenide und Telluride, wurden erst kürzlich beschrieben^[3, 4]. Zur Zeit besteht großes Interesse an Metallchalkogeniden im Hinblick auf ihre Verwendung als Dünnsschicht-Halbleiter^[5]; man nimmt an, daß terminale Metallchalkogenide als Zwischenstufen bei den Zersetzungreaktionen monomerer Vorstufen („Precursor“) auftreten^[6, 7]. Daher erschien es uns lohnenswert, neue terminale Selenide und Telluride herzustellen und ihre Reaktivität zu studieren. Wir berichten hier über die Synthese monomerer, terminaler Metallchalkogenide und die erste vergleichende Strukturbestimmung bei eng verwandten Verbindungen mit terminalen M=Se- und M=Te-Bindungen.

Zur Stabilisierung terminaler Chalkogenide schien das substituierte Amin [(Me₃Si)HNCH₂CH₂}₃N (H₃[TMStren])^[8] geeignet, mit dem auch eine Reihe von Metallkomplexen hergestellt werden konnte^[8, 9]. Dieser Ligand sollte eine gute Löslichkeit des Endprodukts gewährleisten, durch Abschirmung des terminalen Chalkogenidatoms die Oligomerisierung verhindern sowie die in Gleichung (a) zusammengefäßte Eliminierungsreaktion^[6, 10] fördern.



Die Behandlung von TaCl₅ mit Li₃[TMStren]^[11] in Et₂O ergab [TaCl₂(TMStren)] **1** in Ausbeuten von 40–60%. Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten (THF)₂LiESi(SiMe₃)₃ (E = Se^[12], Te^[13]) bei -78 °C und anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur führte zur Bildung der terminalen Chalkogenide **2** und **3** und einen Äquivalent Disilylchalkogenid E[Si(SiMe₃)₃]₂. Nach den ¹H-NMR-Spektren ist diese Reaktion quantitativ; **2** und **3** wurden als analytisch reine, farblose bzw. orange Kristalle in Ausbeuten von 55–80% isoliert und durch Raman-, ⁷⁷Se-NMR- bzw. ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.



Wie schon bei **1**, bestätigen auch bei **2** und **3** die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1) die dreizählige Symmetrie des Ta(TMStren)-Fragments. Das ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **2** weist ein Signal bei δ = 1518 auf; das terminale Selenid [PPh₄]₂[W₂Se₆] ergibt ein Signal bei

[*] Prof. Dr. J. Arnold, Dr. V. Christou
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-8369

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9210406) gefördert. Wir danken Joe Shiang für seine Hilfe bei der Raman-Spektroskopie.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1**–**3** [a, b].

1:	Schmp. 157–158 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 3.84$ (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 2.49 (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 0.41 (s , 9H, SiMe_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100 MHz): $\delta = 65.82$, 55.73, 2.16; IR (Nujol/cm $^{-1}$): $\tilde{\nu} = 1292$ m, 1253 sh, 1244 s, 1141 m, 1129 m, 1087 s, 1077 m, 1033 s, 1001 w, 959 s, 928 s, 904 s, 838 vs, br, 785 s, br, 750 sh, 745 s, 682 m, 631 w, 604 m, 575 w; MS (70 eV): m/z (%): 612(15) [M^+], 597(15) [$M^+ - \text{Me}$], 575(25) [$M^+ - \text{Cl}$], 496(100) [$M^+ - \text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2$].
2:	Schmp. 185–186 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 3.43$ (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 1.87 (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 0.62 (s , 9H, SiMe_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100 MHz): $\delta = 55.27$, 51.52, 4.23; $^{77}\text{Se}[^1\text{H}]$ -NMR (57 MHz): $\delta = 1518$ (s); IR: $\tilde{\nu} = 1287$ m, 1268 m, 1253 m, 1241 s, 1143 w, 1073 s, 1027 w, 949 s, 930 s, 910 s, 845 vs, br, 789 s, br, 762 sh, 729 w, 679 w, 633 w, 589 m, 446 m, 356 m; MS: m/z (%): 620(20) [M^+], 605(100) [$M^+ - \text{Me}$].
3:	Schmp. 226–227 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 3.39$ (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 1.70 (t , $^3J(\text{H,H}) = 5$ Hz, 2H, CH_2), 0.60 (s , 9H, SiMe_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100 MHz): $\delta = 58.39$, 50.40, 3.89; $^{125}\text{Te}[^1\text{H}]$ -NMR (95 MHz): $\delta = 1681$ (s); IR: $\tilde{\nu} = 1269$ m, 1244 m, 1146 w, 1056 s, 1018 w, 936 s, 922 sh, 905 w, 843 vs, br, 785 s, br, 777 sh, 755 w, 741 w, 725 w, 689 w, 676 w, 572 w, 353 w; MS: m/z (%): 670(60) [M^+], 655(70) [$M^+ - \text{Me}$], 611(100) [$M^+ - \text{SiMe}_2$], 541(50) [$M^+ - \text{Te}$].

[a] NMR-Spektren in C_6D_6 bei 25 °C. [b] Alle Verbindungen lieferten korrekte C,H,N-Analysen.

$\delta = 1559$ ^[14]. **3** ergibt im $^{125}\text{Te}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 1681$. Es ist gegenüber dem des früher von uns beschriebenen $[\text{M}(\text{Te})\{\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{dmpe}]$ mit $\text{M} = \text{Zr}$, Hf und $\text{dmpe} = \text{Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$ ^[16] um fast $\Delta\delta = 1000$ zu tiefem Feld hin verschoben, liegt jedoch nahe bei dem Wert, den Parkin et al. für $[\text{W}(\text{Te})_2(\text{PMMe}_3)_4]$ ^[15] gefunden haben. Als isostrukturelle Verbindungen weisen **2** und **3** auch sehr ähnliche IR-Spektren auf. Wir haben ein Raman-Spektrum von **2** im Bereich von 100–600 cm $^{-1}$ aufgenommen und fanden nur ein Signal bei $\tilde{\nu} = 507$ cm $^{-1}$, das wir der symmetrischen Ta-Se-Streckschwingung zuordnen; dem entspricht im Raman-Spektrum von **3** eine Ta-Te-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 460$ cm $^{-1}$. Dieser Frequenzunterschied wurde durch Berechnungen unter Berücksichtigung der reduzierten Massen bestätigt ($\Delta\tilde{\nu} \approx 70$ cm $^{-1}$); Gibson und Siemeling hatten einen ähnlichen Unterschied bei $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{NAr})(\text{PMMe}_3)\text{E}]$ ($\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet^[16].

Durch Röntgenstrukturanalysen^[17] wurde in beiden Komplexen eine trigonal-bipyramidal Koordination des Tantalatoms ermittelt (Abb. 1). Im Selenid ist entlang des

Se-Ta-N-Vektors eine dreizählig Achse vorhanden, während im Tellurid diese Symmetrie wegen der Anordnung der Methylenbrücken im Gerüst des TMStren-Liganden durchbrochen wird; dennoch bleibt insgesamt die dreizählig Symmetrie bestehen. Wie allgemein bei Metallkomplexen verwandter dreizähniger Liganden^[18], ist auch bei **2** und **3** das Tantalatom aus der Äquatorialebene heraus verschoben, also weg vom basalen Stickstoffatom des Liganden. Die Auslenkung ist im Telluridkomplex größer (0.529 Å) als im Selenidkomplex (0.476 Å) und hängt möglicherweise mit der kürzeren Bindung Ta-N (basal) in **2** als in **3** (2.349 vs. 2.487 Å) zusammen. Die Variation dieser Strukturparameter ist auf die Elektronegativitätsunterschiede der beiden Chalkogene zurückzuführen, d.h. das Selenatom in **2** induziert eine stärkere N → Ta-Bindung als das Telluratom für die entsprechende Bindung in **3**. Sterische Wechselwirkungen zwischen dem Chalkogenidatom und den Me_3Si -Resten am Liganden scheinen in unseren beiden Komplexen keine bedeutende Rolle zu spielen, denn alle Ta-N-Si-Winkel liegen innerhalb des für sp^2 -hybridisierte Amid-Stickstoffatome üblichen Bereichs. Die Längen der äquatorialen Ta-N-Bindungen weichen in beiden Molekülen um nicht mehr als 3σ voneinander ab; sie liegen mit 2.011–1.982 Å alle im Bereich der typischen Tantal-Amid-Bindungslängen^[19]. Auch alle E-Ta-N-Bindungswinkel ähneln mit Werten von 106.3–103.7° denen anderer kristallographisch charakterisierter tren-Derivate^[18, 21]. Die Ta-Te-Bindung ist mit 2.568 Å zwar deutlich kürzer als alle bisher in terminalen Metalltelluriden gefundenen (Zr-Te 2.650 Å, W-Te 2.596 Å), jedoch lässt sich das eindeutig auf die unterschiedlichen Ionenradien der beteiligten Metalle zurückführen. Auch die Verkürzung der Ta-E-Bindung in **2** auf 2.330 Å entspricht der Radiendifferenz (0.20 Å) zwischen Selen und Tellur, doch ist der Metall-Selen-Abstand größer als in vergleichbaren Komplexen (V-Se 2.196 Å^[20], Mo-Se 2.270 Å^[21], W-Se 2.247 und 2.254 Å^[22]).

Experimentelles

1: Eine Mischung von TaCl_5 (3.70 g, 10.3 mmol) und $\text{Li}_3\text{TMStren}$ (4.00 g, 10.8 mmol) wurde auf –78 °C gekühlt, und unter intensivem Röhren wurden 150 mL vorgekühlter (–78 °C) Dietylether schnell zugegeben. Die heterogene Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der dunkelbraune Rückstand mit Et_2O (60 mL) extrahiert. Die Etherlösung wurde filtriert und auf etwa 50 % des ursprünglichen Volumens konzentriert, bis die Kristallisation des Produkts in Form gelber Kristalle einsetzte. Ein langsames Abkühlen auf –40 °C innerhalb von 12 h lieferte orangefarbene Kristalle (3.24 g, 51 %).

2: Zu einer auf –78 °C vorgekühlten Mischung von **1** (1.00 g, 1.63 mmol) und $(\text{THF})_2\text{LiSeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (1.56 g, 3.28 mmol) wurden 50 mL vorgekühltes (–78 °C) Hexan gegeben. Nachdem sich die orangefarbene Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde sie noch weitere 2 h gerührt und dann unter verminderter Druck eingedampft. Der orangefarbene Rückstand wurde mit Et_2O extrahiert, filtriert und eingeeignet. Nach Abkühlen auf –40 °C entstand ein farbloser kristalliner Niederschlag, der durch Umkristallisieren aus Et_2O das Produkt als analytisch reine, tafelige Kristalle lieferte (0.67 g, 66 %).

3: **1** (1.00 g, 1.63 mmol) und $(\text{THF})_2\text{LiTeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (1.73 g, 3.30 mmol) wurde bei –78 °C in Hexan gelöst. Innerhalb 1 h, während der Erwärmung auf Raumtemperatur, wurde die zunächst dunkelrote Lösung hellbraun, und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach weiteren 2 h Röhren wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen, der dunkelbraune Rückstand mit Hexan extrahiert, filtriert und eingeeignet. Abkühlen auf –40 °C lieferte das Produkt als rote Kristalle. Nur durch vielfaches Umkristallisieren konnten alle Reste einer dunkelbraunen Verunreinigung entfernt werden (0.60 g, 55 %).

Eingegangen am 17. Mai 1993 [Z 6088]

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, 1988.
- [2] A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, 1987, Abschnitt 16.1 und 16.3.
- [3] U. Siemeling, *Angew. Chem.* 1993, 105, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 67.
- [4] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* 1990, 100, 223.

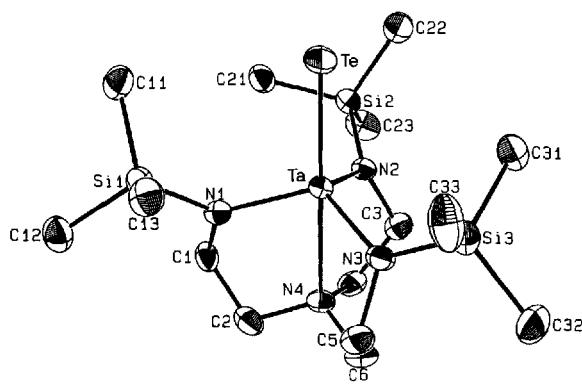


Abb. 1. Struktur von $[\text{TaTe}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{M}]$ **3** im Kristall (ORTEP). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Struktur von **2** ist sehr ähnlich. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3**: Ta-Te 2.568(1), Ta-N(1) 2.000(5), Ta-N(2) 1.986(5), Ta-N(3) 1.982(5), Ta-N(4) 2.487(5); Te-Ta-N(4) 178.2(1), [Te-Ta-N(1,2,3)] (Mittelwert) 105.4(1), [Ta-N(1,2,3)-Si] (Mittelwert) 126.5(3), [N(1,2,3)-Ta-N(4)] (Mittelwert) 74.6(2), N(1)-Ta-N(2) 111.4(2), N(1)-Ta-N(3) 116.5(2), N(2)-Ta-N(3) 111.7(2). – Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2**: Ta-Se 2.330(1), Ta-N(1) 2.011(4), Ta-N(2) 2.349(2); Se-Ta-N(1) 103.7(1), Se-Ta-N(2) 180.0(0), Ta-N(1) Si 124.9(2), N(1)-Ta-N(2) 76.3(1), N(1)-Ta-N(1) 114.6(1).

- [5] P. O'Brien, *Chemtronics* **1991**, *5*, 61.
- [6] V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6240.
- [7] D. R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2520.
- [8] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, *8*, 2772.
- [9] a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452; C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1510; b) Anmerkung bei der Korrektur (1.9.93): Siehe auch C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1993**, *105*, 758 bzw. **1993**, *32*, 756; sowie das Highlight: P. P. Power, *ibid.* **1993**, *105*, 893 bzw. **1993**, *32*, 850.
- [10] J. Arnold, J. M. Walker, K. M. Yu, P. J. Bonasia, A. L. Seligson, E. D. Bourret, *J. Cryst. Growth* **1992**, *124*, 674.
- [11] Li₃TMS trennt wurde nach der Literaturvorschrift [9a] dargestellt, dann jedoch aus heißem Toluol umkristallisiert. So kann anhaftendes Hexan entfernt und die Kristallinität des Li-Salzes verbessert werden, was wiederum Reinheit und Ausbeute von 1 steigert.
- [12] P. J. Bonasia, V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6777.
- [13] P. J. Bonasia, D. E. Gindleberger, B. O. Dabbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5209.
- [14] Y.-J. Lu, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4049.
- [15] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9421.
- [16] U. Siemeling, V. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1670.
- [17] Röntgenstrukturanalysen: 2: $a = 17.178(5)$ Å, $b = 17.193(3)$ Å, $c = 17.197(5)$ Å, $V = 5079(2)$ Å³, Raumgruppe $P\bar{a}\bar{3}$, $Z = 8$. Strukturlösung mit der Schweratommethode, Verfeinerung von 73 Variablen mit 775 Reflexen mit $|F^2| > 3\sigma|F^2|$; $R = 0.0181$, $R_w = 0.0230$, $GOF = 0.819$. 3: $a = 10.070(2)$ Å, $b = 17.020(2)$ Å, $c = 14.700(2)$ Å, $\beta = 95.14(1)$ °, $V = 2509.3(7)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Strukturlösung mit der Schweratommethode, Verfeinerung von 218 Variablen mit 2650 Reflexen mit $|F^2| > 3\sigma|F^2|$; $R = 0.0232$, $R_w = 0.0268$, $GOF = 1.066$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [18] G. Jia, S. D. Drouin, P. G. Jessop, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1993**, *12*, 906, zit. Lit.
- [19] Siehe beispielsweise: M. H. Chisholm, J. C. Huffman, L.-S. Tan, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1859.
- [20] J. R. Nicholson, J. C. Huffman, D. M. Ho, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3030.
- [21] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1971.
- [22] R. W. M. Wardle, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1859.

Ein auf einem [2]Rotaxan basierendes, lichtinduziertes „molekulares Pendelbussystem“**

Von Andrew C. Benniston und Anthony Harriman*

Bestrahlung eines engen Charge-Transfer-Komplexes, wie er bei der direkten Assoziation eines Elektronendonors mit einem komplementären Elektronenacceptor entsteht, führt zur Bildung eines engen Radikalionenpaares^[1]. Rückbildung des Grundzustandes durch Ladungsrekombination^[2] konkurriert mit der Dissoziation des Radikalionenpaares in getrennte Radikalionen^[3] und mit dem Eindringen von Lösungsmittel, wodurch solvensseparierte Radikalionenpaare gebildet werden^[4]. Verwendet man zur Anregung einen kurzen Laserpuls, lassen sich Ladungsrekombinations- und Dissoziationsgeschwindigkeit bestimmen und mit thermodynamischen^[5], elektrostatischen^[6] oder strukturellen^[7] Eigenschaften des Systems korrelieren. In jüngster Zeit wurde tatsächlich gefunden, daß für eine Reihe von strukturell wohldefinierten Cyclophan-Radikalionenpaaren die Ladungsre-

rekombinationsgeschwindigkeit erstaunlich gut mit der Energie des optischen Charge-Transfer-Übergangs korreliert^[8]. Zugleich zeigte sich jedoch, daß die starke elektronische Kopplung zwischen den Baueinheiten des Radikalionenpaares, die charakteristisch für derartige, kompakte Systeme ist, die schnelle Ladungsrekombination begünstigt. Mit der Zielsetzung, die Lebensdauer der Redox-Intermediate zu verlängern, haben wir ein [2]Rotaxan-System mit redoxaktiven Endgruppen synthetisiert, das die räumliche Trennung der primären Redox-Ladungen erleichtert^[9]. Die resultierende molekulare Triade entspricht früher dargestellten Triaden mit einem zentralen Porphyrinring und daran gebundenen Donor- und Acceptorgruppen^[10, 11].

Das mit Ferrocenyl-Endgruppen versehene [2]Rotaxan **3** ist nach der in Schema 1 wiedergegebenen Route zugänglich, die sich an Pionierarbeiten von Stoddart et al. orientiert^[12]. Ferrocencarbonsäurechlorid^[13], durch Umsetzung von Ferrocencarbonsäure mit Oxalylchlorid erhalten, wurde mit 1,4-Bis[2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy]benzo^[12] zu **1** umgesetzt. **1** und 1,1'-[1,4-Phenylen-bis(methylen)]bis-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorophosphat) **2**^[12] ergaben nach der von Stoddart et al. beschriebenen Templatmethode^[14] **3** in 10% Ausbeute als bräunlich-roten Feststoff, der durch Säulenchromatographie und Anionenaustausch gereinigt wurde.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß bei Verbindungen wie **3** sowie eng verwandten Cyclophanen^[12, 15] und [2]Rotaxanen^[12, 16] die Dialkoxybenzoleinheit im Hohlraum des Cyclophans fixiert ist. So reicht für das korrespondierende [2]Rotaxan mit Triisopropylsilylgruppen anstelle von Ferrocenylgruppen die Wechselwirkung zwischen den π-Elektronensystemen des Dialkoxybenzol-Donors und des Cyclophan-Acceptors aus, daß es in Acetonitril zum Auftreten einer deutlichen Charge-Transfer-Absorptionsbande (bei $\lambda = 467$ nm, $\epsilon = 350 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und einer schwachen Emissionsbande (bei $\lambda = 548$ nm) kam. Diese Daten gestatten die Berechnung^[17] der Reaktionsexergonie für die Ladungsrekombination ($\Delta G^\circ = -2.46$ eV), der Gesamt-Reorganisationsenergie bei Ladungsrekombination ($\lambda = 0.19$ eV) und des elektronischen Matrix-Kopplungselementes ($V = 1215 \text{ cm}^{-1}$)^[18]. Bei **3** kommt es zu einer teilweisen Überlappung der Charge-Transfer-Absorptionsbande mit einem schwachen Übergang der Ferrocenylgruppe. Die Berechnung der entsprechenden Parameter wird dadurch erschwert. Wir nehmen an, daß die Ferrocenyleinheiten die Charge-Transfer-Eigenschaften des Komplexes nicht wesentlich beeinflussen. Röntgenstrukturanalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie liefern deutliche Anhaltspunkte dafür, daß die Dialkoxybenzoleinheit im Hohlraum des Cyclophans lokalisiert ist. Kalottenmodelle weisen für eine vollkommen gestreckte Konformation eine Distanz zwischen Dialkoxy- und Ferrocenyleinheiten von 10 Å auf. Vorläufige Daten einer Röntgenstrukturanalyse deuten jedoch auf eine Stapelwechselwirkung zwischen Ferrocenyl- und Cyclophanteil und damit auf eine gefaltete Konformation im Festzustand hin.

Cyclovoltammetrie an **3** in einer entgasten Acetonitril-Lösung mit 0.2 M Tetra-n-butylammoniumperchlorat als Leitsalz ergab Ein-Elektronen-Redoxpotentiale von -0.53 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE)) für die Reduktion des Cyclophans sowie 0.46 und 1.14 V (gegen die SCE) für die Oxidation der Ferrocenyl- bzw. Dialkoxybenzoleinheiten. Möglicherweise könnte also das durch die Anregung des Charge-Transfer-Komplexes gebildete Dialkoxybenzol-π-Radikalkation eine der benachbarten Ferrocenyleinheiten oxidiert, zumal diese Reaktion stark exergonisch ist ($\Delta G^\circ = -0.68$ eV).

* Dr. A. Harriman, Dr. A. C. Benniston
Center for Fast Kinetics Research
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6095

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9102657) gefördert. Das Center for Fast Kinetics Research wird von der Biotechnology Research Resources Division der National Institutes of Health (RR 00886) und der University of Texas at Austin getragen.